

⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 277 345
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲

Anmeldenummer: 87119004.7

⑳

Anmeldetag: 22.12.87

㉑

Int. Cl.⁴: **C10L 1/18** , **C10L 1/22** ,
C10M 129/90 , **C10M 129/95** ,
C10M 133/52 , **C10M 133/54** ,
C10M 133/56 , **C10M 145/24** ,
C10M 141/06 , **C10L 1/14** ,
//(C10M133/52,133:54,133:56,
133:58),(C10M141/06,129:00,
129:95,133:52,133:54,133:56,
133:58),C10N30:04

㉓

Priorität: 08.01.87 DE 3700363

㉔

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

㉕

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

㉖

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

㉗

Erfinder: **Franz, Dieter, Dr.**
Horst-Schork-Strasse 75
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Kummer, Rudolf, Dr.**
Kreuzstrasse 6
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Mach, Helmut, Dr.**
Dantestrasse 5
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Rath, Hans Peter, Dr.**
Friedhofstrasse 7
D-6718 Grünstadt(DE)

㉘

Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend Polybutyl- oder Polyisobutylderivate.

㉙

Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung die geringe Mengen mindestens eines Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel (I)



worin R einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.% n-Buten abgeleiteten Polybutyl-oder Polyisobutylrest darstellt, oder ein entsprechendes (Poly)alkoxilat oder einen entsprechenden Carbonsäureester des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols, enthält.

Diese Zusätze bewirken eine verringerte Ablagerung an den Ventilen von Kolbenmotoren.

EP 0 277 345 A1

Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend Polybutyl-oder Polyisobutylderivate

Die Erfindung betrifft eine Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung, sowie die Verwendung von Polybutyl-oder Polyisobutylderivaten in derartigen Zusammensetzungen.

Polyisobutenderivate sind in der Literatur vielfach beschrieben und finden weltweit in großem Umfang Anwendung als Schmier-und Kraftstoffadditive. Die Zwischenprodukte zur Herstellung solcher Additive sind Polybutentchlorid, Polybutenylbersteinsäureanhydrid und Polybutylphenole. Aus ihnen werden nahezu ausschließlich Detergentien hergestellt.

Auf dem Schmierölbereich werden diese im allgemeinen als "ashless dispersants", im Falle der Polybutylphenole gelegentlich auch als Mannich-Dispersants berechnet. Diese Dispersants haben die Aufgabe unlösliche Verbrennungsrückstände, die bei Dieselmotoren bis zu 10 Gew.% des Schmieröls ausmachen können (z.B. Ruß, Koks, Bleiverbindungen und an organische Salze) und deren Zusammenbacken zu Festpartikeln der Größe 0,6 bis 1,5 µm durch Bildung von harz-und asphaltartigen Oxidationsprodukten im Schmieröl begünstigt wird, in Suspension zu halten und dadurch Ablagerungen auf Metalloberflächen, Ölverdickungen und Schlamm-Ausscheidungen im Motor sowie durch Neutralisierung saurer Verbrennungsprodukte korrosiven Verschleiß zu verhindern.

Im Kraftstoffbereich bezeichnet man die Folgeprodukte meist als Vergaser-oder Ventildetergents. Aufgabe ist es, das gesamte Einlaßsystem von Ablagerungen zu befreien, weitere Ablagerungen zu verhindern und das System vor Korrosion zu schützen. Die Ablagerungen sind meist Folge von instabilem Kraftstoff wie nicht-oder teilhydrierten Crackbenzinen oder Pyrolysebenzinen oder von Verunreinigungen aus Rohrleitungen, Lager-und Transportbehältern.

Die Herstellung von aschefreien Dispergatoren aus vorgenannten Zwischenprodukten ist z.B. in der EP-A-72645 oder DE-A-1 922 896 beschrieben, die der Kraftstoffadditive erfolgt zum Teil analog, was Polyisobutylbersteinsäureanhydridderivate anbelangt, oder z.B. gemäß GB-A-1 096 320, wenn man von Polyisobutenylchlorid ausgeht.

Da die Herstellung von Detergents relativ kostspielig ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt vor allem bei Kraftstoffadditivierung die Kosten zu senken. Dies gelingt durch Abmischung solcher Detergents mit hochsiedenden Mineralölen, Brightstock und niedermolekularen Polymeren, wie in EP-A-62940 beschrieben. Diese bekannten "Trägersubstanzen" sind jedoch häufig nur begrenzt verträglich und stellen die Additivhersteller auch wegen ihrer Viskosität vor Formulierungsprobleme.

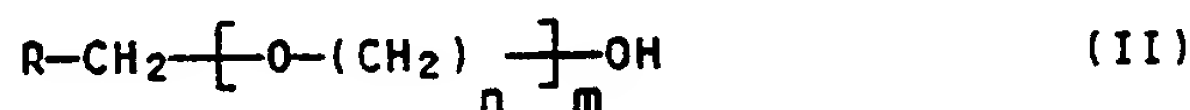
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, welche Trägersubstanzen enthalten, die in der Herstellung billig sind, eine erhöhte Stabilität aufweisen und überdies praktisch halogenfrei, d.h. frei von Chlor und Brom, sind. Diese Trägersubstanzen sollen überdies gegebenenfalls auch eine Detergentwirkung besitzen.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einer Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung, die geringe Mengen mindestens eines Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel (I)

$R - CH_2 - OH \quad (I),$

worin R einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.% n-Buten abgeleiteten Polybutyl-oder Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht \bar{M}_N von 324 bis 3000 darstellt, oder ein (Poly)alkoxilat des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols der Formel I oder einen entsprechenden Carbonsäureester des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols, enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist das (Poly)alkoxilat des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols ein solches der allgemeinen Formel (II)



worin R die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzt, n für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht und m eine ganze Zahl von 1 bis 200 darstellt.

Besonders bevorzugt handelt es sich beim (Poly)alkoxilat des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols um ein solches, das von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder dessen Mischungen, abgeleitet ist. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der Begriff (Poly)alkoxilat Alkoxilate und Polyalkoxilate des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols umfassen soll. In der allgemeinen Formel (II) kommt dies durch den Index m zum Ausdruck, der im Falle von Alkoxilaten für 1 steht und im Falle von (Poly)alkoxilaten für eine Zahl > 1 steht.

In der obigen allgemeinen Formel (II) besitzt der Index n die Bedeutungen 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4. Der Index m steht für eine ganze Zahl zwischen 1 und 200, vorzugsweise zwischen 5 und 100, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50.

Selbstverständlich können auch Gemische der (Poly)alkoxilate eingesetzt werden. Diese ergeben sich beispielsweise durch den Einsatz von Mischoxiden aus Ethylen-, Propylen- und Butylenoxid. Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid als Ausgangskomponente.

Soweit die erfindungsgemäße Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung einen entsprechenden Ester des Polybutyl- oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel (I) enthält, kann es sich bei dem Ester bildenden Säuregruppe um eine solche handeln, die von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen, acyclischen oder cyclischen Mono- oder Polycarbonsäuren abgeleitet ist. Vorzugsweise weist der Monocarbonsäurerest 2 bis 9 Kohlenstoffatome auf. Der Säurerest kann auch abgeleitet sein von Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise von Zitronensäure. Bei den Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, von welchen die Säuregruppe abgeleitet ist, kann es sich ebenfalls um gesättigte und ungesättigte, aliphatische oder aromatische, acyclische oder cyclische Carbonsäuren handeln, insbesondere um solche mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen. Die Carbonsäuregruppen können gegebenenfalls auch basische Funktionen aufweisen. Diese basischen Funktionen ergeben sich durch Umsetzung der Säuregruppe im Ester mit beispielsweise NH_3 , Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyaminen oder -amiden. Hierbei entstehen die entsprechenden Ammonium- oder Aminsalze, Amide oder Imide, oder deren Mischungen. Derartige, mit basischen Funktionen versehene Ester sind besonders bevorzugt.

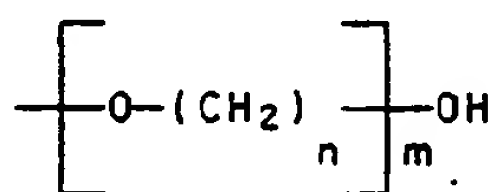
Als typische Beispiele für Carbonsäuren sind zu nennen Essigsäure, Propionsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyrromellithsäure und Butantetracarbonsäure.

In den erfindungsgemäßen Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen können auch Kombinationen des Polybutyl- oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel (I) mit den entsprechenden (Poly)alkoxilaten oder Estern der Polybutyl- oder Polyisobutylalkohole vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind auch als neue Stoffe die Ester und (Poly)alkoxilate des Polybutyl- oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel VII

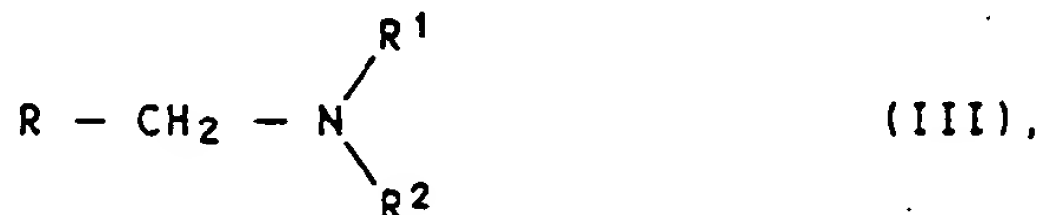


worin R die vorstehenden Bedeutungen besitzt und R' für einen Acylrest oder zusammen mit dem Sauerstoff für einen (Poly)alkoxilatrest steht. Beim Acylrest R' handelt es sich insbesondere um einen solchen, der von einer gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen, acyclischen oder cyclischen Mono- oder Polycarbonsäure mit insbesondere den vorstehenden Bedeutungsmöglichkeiten, abgeleitet ist. Die (Poly)alkoxilatgruppe -O-R' kann insbesondere der folgenden Formel entsprechen:



worin n und m die eingangs genannten Bedeutungen besitzen.

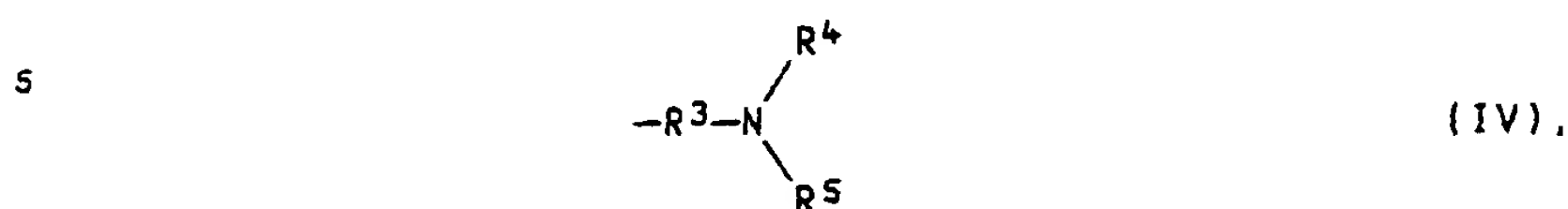
Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen zusätzlich zum Polybutyl- oder Polyisobutylalkohol der allgemeinen Formel (I) oder dessen (Poly)alkoxilaten oder Estern auch stickstoffhaltige Additive. Hierbei kann es sich um an sich bekannte stickstoffhaltige Additive handeln, oder um solche, die der allgemeinen Formel (III) entsprechen:



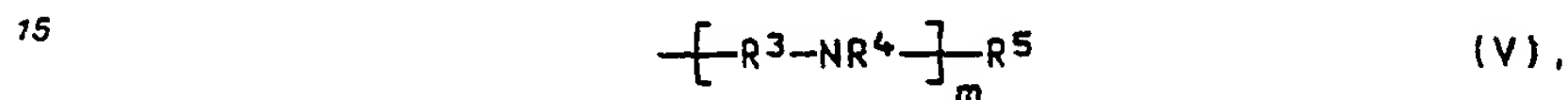
worin R die vorstehend angegebene Definition besitzt und R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primär oder sekundäre, aromatisch oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind in der allgemeinen Formel (III) die Reste R^1

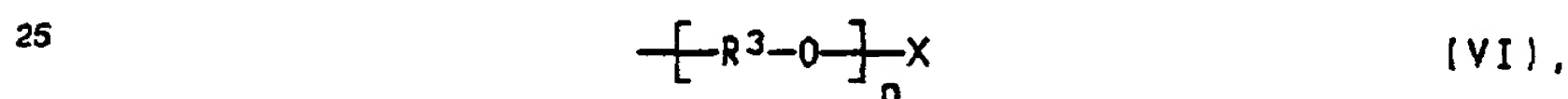
und R^2 gleich oder verschieden und bedeuten jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel (IV)



10 worin R^3 für einen Alkylenrest steht und R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl oder Polybutyl oder Polyisobutyl stehen, einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel (V)



20 worin die Reste R^3 jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R^4 jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R^3 , R^4 und R^5 die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, oder einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel (VI)



30 worin die Reste R^3 jeweils gleich oder verschieden sein können und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt, oder worin R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest, Pyridylrest, Piperidylrest, Pyrrollylrest, Pyrimidinylrest, Pyrrolinylrest, Pyrrolidinylrest, Pyrazinylrest oder Pyridazinylrest, darstellen.

35 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Polybutyl-oder Polyisobutylalkoholen der allgemeinen Formel (I)



worin R einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.% n -Buten abgeleiteten Polybutyl-oder Polyisobutylrest darstellt, oder den entsprechenden (Poly)alkoxilaten oder Estern der Polybutyl-oder Polyisobutylalkohole in Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzungen.

40 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polybutyl-oder Polyisobutylalkohole sowie deren (Poly)-alkoxilate oder Ester weisen eine hervorragende Verträglichkeit mit Detergentien auf. Sie lassen sich in äußerst kostengünstiger Weise durch Hydroformylierung von Polybutenen und Hydrierung des Oxoproduktes erhalten. Hierdurch erhält man - im Gegensatz zum Stand der Technik - praktisch halogenfreie (d.h. frei von Chlor und Brom) Produkte. Die relativ preisgünstige Funktionalisierung von Polybuten durch die

45 Hydroformylierung eröffnet über den Polybutylalkohol eine Vielzahl von Umsetzungsmöglichkeiten unter Bildung wertvoller Trägersubstanzen, welche, insbesondere im Falle der (Poly)alkoxilate und Ester auch noch Detergentwirkung aufweisen.

Die Verbindungen in den erfindungsgemäßen Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzungen sind aus Polybutenen hergestellt, die bevorzugt ein Molekulargewicht \bar{M}_N von 324 bis 3000, besonders vorteilhaft

50 von 378 bis 1500 besitzen. Die Reaktivität, d.h. der α -und β -Olefingehalt des Polybutens, sollte möglichst hoch sein. Solche Polybutene erhält man im allgemeinen durch Polymerisation von Isobuten und isobutenhaltigen Olefinschnitten in Gegenwart von BF_3 und Aluminiumhalogeniden oder -alkylen. Bevorzugt sind niedrige Katalysatormengen und kurze Reaktionszeiten wie in DE-A-27 02 604 beschrieben.

Die Hydroformylierung kann mit üblichen Rhodium-oder Cobalt-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise 120 bis 190°C, und CO/H_2 -Drucken bis 600 bar, vorzugsweise 50 bis 300 bar, durchgeführt werden. Dabei wird eine zweistufige Reaktion bevorzugt, wobei die erste Stufe bei niedrigen Temperaturen, z.B. 120°C, und die zweite Stufe bei hohen Temperaturen, z.B. 180°C, arbeitet. In der ersten Stufe werden dann die reaktiven Doppelbindungen vorwiegend zu Aldehyden und Ketonen

umgesetzt, während die Hydrierung als Konkurrenzreaktion erst in der zweiten Stufe in Erscheinung tritt. Bei genügend langer Reaktionszeit erhält man so ein völlig hydriertes Produkt mit hohen Anteilen an Polyisobutylalkohol (70-90 %). Um die Reaktion durchzuführen, wird zweckmäßigerweise ein inertes Lösungsmittel verwendet, das nur in begrenztem Maß Wasserstoff aufnehmen kann und den Hydroformylierungskatalysator praktisch nicht vergiftet. Gut geeignet als Lösungsmittel sind z.B. Isoparaffine C_8 - C_{16} . Das Lösungsmittel soll die Viskosität des Polyisobutens herabsetzen. Es kann nach der Oxoreaktion und der Hydrierung, aber auch erst nach weiteren Umsetzungen wie Alkoxilierung oder Veresterung abdestilliert oder im Falle der aschefreien Dispergatoren gegen Mineralöl, z.B. Solvent Neutral 100, ausgetauscht werden.

Die Addition von Alkylenoxiden an Alkoholate in Gegenwart basischer Katalysatoren ist hinlänglich bekannt. Insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid sowie deren Mischungen sind technisch von Bedeutung, doch sind auch Additionen von Verbindungen wie Cyclohexenoxid denkbar. Besonders vorteilhaft an dieser Verbindungsklasse ist die gute Kraftstoff- und Mineralölverträglichkeit aufgrund des langen, unpolaren Polyisobutylrestes. Vor allem die Mineralölverträglichkeit, die bei niedermolekularen Alkoholen mit Butylenoxid nur bedingt erhalten wird, ist von hohem Interesse. Hier kann das teure Butylenoxid durch billigere Oxide substituiert werden. Die addierte Oxidmenge richtet sich bevorzugt nach der Mineralölverträglichkeit, sollte jedoch das Molgewicht des Polyisobutens nicht überschreiten. Ein weiterer Vorzug dieser Polyisobutenmodifizierung ist der Abfall der Viskosität und damit z.B. eine Verringerung der Neigung zu Ventilstecken bei Einsatz als Kraftstoffadditiv.

Auch die Veresterung von Polyisobutylalkohol oder -alkoxilaten wird nach gängigen Methoden durchgeführt. Das Ende der Reaktion wird von einer fallenden OH-Zahl angezeigt. Neben Mono- und Dicarbonsäuren sind jedoch vor allem Tri- und Tetracarbonsäuren von Interesse. Bei der Wahl der Säure wird im allgemeinen der Viskosität durch Einsatz eines entsprechenden Polyisobutylalkohols Rechnung getragen. Mono- und Dicarbonsäuren gestatten den Einsatz höherer Polyisobutylalkohole oder -alkoxilate als Tri- und Tetracarbonsäuren. Zur Synthese können die Säuren auch in Form ihrer Ester oder Anhydride eingesetzt werden.

Für die Synthese von aschefreien Dispergatoren eignen sich als Säuren Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, die nur teilverestert werden dürfen, um mit Hilfe von Ammoniak, Amin und Amid weitere polare Gruppen einzubringen. Die je nach Reaktionsbedingungen resultierenden Amide, Imide, Ammonium- oder Aminsalze weisen zum Teil hervorragende dispergierende Eigenschaften auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man Phthalsäureanhydrid oder Trimellithsäureanhydrid mit Polyisobutylalkohol um. Das Molverhältnis ist dabei 1:1. Dieses Verfahren führt zu Produkten hoher chemischer Einheitlichkeit. In einer weiteren Reaktionsstufe setzt man die noch freien Carbonsäuregruppen z.B. mit Polyaminen wie Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin um, wobei pro freier Carbonsäuregruppe ein halbes Mol Amin zugesetzt wird. Durch Einhalten einer Reaktionstemperatur von 180°C über 6 h erhält man Amidstrukturen. Als Lösungsmittel dieser hochviskosen Substanzen benutzt man bevorzugt Mineralöl.

Die zur Kombination insbesondere mit dem Polyisobutylalkohol vorgeschlagenen Polybutyl- oder Polyisobutylamine der allgemeinen Formel III lassen sich dadurch herstellen, daß man ein entsprechendes Polybuten oder Polyisobuten mit einem Rhodium- oder Kobaltkatalysator in Gegenwart von CO und H_2 bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C und CO/ H_2 -Drucken von bis zu 600 bar hydroformyliert und anschließend eine Mannichreaktion oder hydrierende Aminierung des Oxoprodukts durchführt. Die Aminierungsreaktion wird zweckmäßig bei Temperaturen von 0 bis 200°C und Drucken bis 600 bar, vorzugsweise 80 bis 300 bar, durchgeführt.

Bei dem Herstellungsverfahren wird zweckmäßigerweise ein geeignetes, inertes Lösungsmittel verwendet, um die Viskosität des Reaktionsgemisches herabzusetzen. Als Lösungsmittel sind vor allem -schwefelarme aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe geeignet. Besonders bevorzugt sind aliphatische Lösungsmittel, die frei von Schwefelverbindungen sind und weniger als 1 % Aromaten enthalten.

Die im Verfahren zur Herstellung der Polybutyl- oder Polyisobutylamine eingesetzten Polybutene, die überwiegend aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind (der Isobutenanteil liegt meist bei mehr als 80 Gew.%), haben beispielsweise ein Molekulargewicht \bar{M}_n von 300 bis 5000, vorzugsweise 500 bis 2500. Man kann sogenannte reaktive Polybutene, insbesondere Polybuten A, B oder C, einsetzen. Unter einem reaktiven Polybuten versteht man ein ungesättigtes Polymer mit hoher chemischer Einheitlichkeit, wobei mehr als 10 % der Doppelbindungen α -ständig sind. Einen Weg zur Herstellung solcher Polybutene beschreibt DE-A-27 02 604. Ein so hergestelltes Polymer enthält ca. 60 % α -Olefin und 30 % β -Olefin, trisubstituiert.

Mittelreaktive Polybutene werden meist durch Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen C_4 -Schnitten mit aluminiumhaltigen Katalysatoren erhalten, sind chemisch weniger einheitlich und enthalten nur geringe Mengen α -Olefin, meist unter 10 %. Die Signale im C_{13} -NMR zeigen den Unterschied. Der β -

ständige, trisubstituierte, chemisch einheitliche Anteil beträgt beim Polybuten B etwa 40 %, der α -Olefinanteil ca. 10 %.

Das Polybuten A schließlich ist als wenig reaktiv zu bezeichnen und weist keine nennenswerten chemisch einheitlichen Anteile mehr auf.

- 5 Besonders geeignete Polybutene und Polyisobutene zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamine der allgemeinen Formel I und der erfindungsgemäßen Alkohole der allgemeinen Formel V sind solche, die einen mittleren Polymerisationsgrad P von 10 bis 100 aufweisen und worin der Anteil E an Doppelbindungen, die zur Reaktion mit Maleinanhydrid befähigt sind, 60 bis 90 % beträgt. Hierbei entspricht ein Wert E = 100 % dem berechneten theoretischen Wert für den Fall, daß jedes Molekül des Buten-oder Isobutenpolymeren eine derart reaktive Doppelbindung enthält. Der Wert E wird berechnet für eine Reaktion des Polyisobutens mit Maleinanhydrid in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 und für 4-stündiges Erhitzen der Mischung unter Rühren auf 200°C. Weitere Einzelheiten hierzu finden sich in der GB-A-1 592 016, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich bezug genommen wird.

Die Polybutene sind Handelsprodukte.

- 15 Das bei der Hydroformylierung entstehende Oxoprodukt liegt normalerweise als Aldehyd/Alkoholgemisch vor. Es kann als Gemisch weiterverarbeitet oder aus Gründen der Lagerstabilität vorher durchhydriert werden. Durchhydrierte Produkte sind weniger reaktiv.

- 20 Aus wirtschaftlichen Gründen sind Polybutyl-oder Polyisobutylamine der allgemeinen Formel III, in der die Reste R² und R³ jeweils für Wasserstoff stehen, für den Kraftstoffbereich, d.h. in den erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen, besonders als Ventil-reinhaltendes oder -reinigendes Additiv in Kombination mit dem Polyisobutylalkohol und dessen Derivaten geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen werden den Kraft-oder Schmierstoffen in geringen Mengen, im allgemeinen in Mengen von 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf die Kraft-oder Schmierstoffe, zugesetzt.

- 25 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

- 30 Beispiel für Schmierstoffadditive

- 140 g Polyisobutylalkohol mit Zahlenmittel Molgewicht \bar{M}_N 980 werden in 100 g Mineralöl Solvent Neutral 100 mit 19,2 g Trimellithsäureanhydrid umgesetzt. Man rührt bei 150°C bis eine klare Lösung eintritt, jedoch mindestens eine Stunde. Dann gibt man bei 90°C 21 g Diethylentriamin zu, rührt eine weitere Stunde und reduziert den Druck langsam auf 1 mbar. Dann wird die Temperatur auf 200°C erhöht und 3 h gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Dispersant im Tüpfeltest wie von A. Schilling in "Les Huiles pour Moteurs et le Graissage de Moteurs, Vol. 1, 1962, Seite 89-90 beschrieben, geprüft.

Das Rating beträgt 714 und liegt damit im Bereich guter Mannichdispersants oder solcher auf Polyisobutenylbernsteinsäureanhydridbasis.

40

Beispiel 2

45

50

55

Erfindungsgemäße Kombinationsformulierungen von Kraftstoffadditiven

In einem 1,2 l Opel Kadett-Motor werden gemäß CEC Methode F-02-C-79 folgende Versuche mit einem Superkraftstoff der ROZ 98 durchgeführt und die Ventilablagerungen gravimetrisch bestimmt:

5

Tabelle

Nr.	Additivierung		Einlaßventilablagerung
	[mg/kg]	Art	Mittelwert in mg/Ventil
1	-	-	300
2	300	Polybutylamin	0
3	150	Polybutylamin	210
4	150	Polybutylamin	
	150	Polybutylalkohol	10
5	150	Polybutylamin	
	150	Polybutylalkohol · 10 PO	15
6	150	Polybutylamin	
	150	Polyisobutylalcoholat	0

25

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Kombination von Polybutylalkohol und Polybutylamin zu ausgezeichneten Ventilablagerungswerten führt.

Die Herstellung des Polybutylamins ist nachstehend erläutert:

500 g Polybuten mit Molgewicht $\bar{M}_N = 950$, 300 g Dodecan und 2,8 g Kobaltoctacarbonyl werden in einem 2,5 l Hubrührautoklaven bei 280 bar CO/H₂ 1:1 unter Rühren 5 Stunden auf 185°C erhitzt. Dann kühlt man auf Raumtemperatur ab und entfernt den Katalysator mit 400 ml 10 %iger wäßriger Essigsäure. Anschließend wird neutral gewaschen. Man behandelt das so erhaltene Oxoprodukt mit 1 l Ammoniak sowie 300 g Ethanol und 100 g Raney-Kobalt in einem 5 l-Rollautoklaven mit 200 bar Wasserstoff bei 180°C 5 Stunden lang. Nach dem Abkühlen trennt man den Katalysator durch Filtrieren ab, verdampft das überschüssige Ammoniak und trennt das Lösungsmittel destillativ ab.

Bei dem in diesem Beispiel eingesetzten Polybuten handelt es sich um ein hochreaktives Polybuten C, das gemäß DE-A 2 702 604 hergestellt wurde.

40 Ansprüche

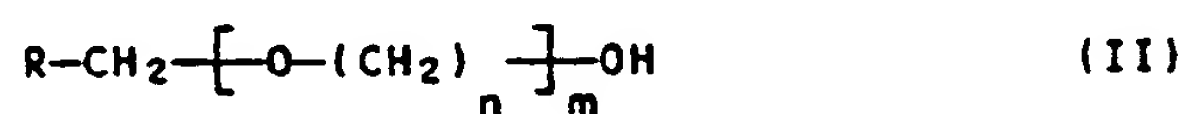
1. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie geringe Mengen mindestens eines Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel (I)



45 worin R einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.% n-Buten abgeleiteten Polybutyl-oder Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht \bar{M}_N von 324 bis 3000 darstellt, oder ein entsprechendes (Poly)alkoxilat oder einen entsprechenden Carbonsäureester des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols, enthält.

2. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das (Poly)alkoxilat des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols ein solches der allgemeinen Formel (II)

50



55

ist, worin R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzt, n für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht und m eine ganze Zahl von 1 bis 200 darstellt.

3. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich beim Ester des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols die Säurekomponente von einer gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri-oder Tetracarbonsäure ableitet.

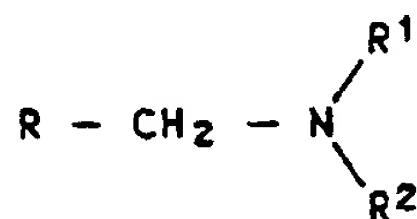
4. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (Poly)-alkoxilat des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols durch Umsetzung mit Ethylen-, Propylen-oder Butylenoxid oder dessen Mischungen hergestellt ist.

5. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurekomponente des Esters des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols von Di-, Tri-und Tetracarbonsäuren abgeleitet ist, welche mit Ammoniak, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-oder Polyaminen zu den entsprechenden Ammonium-oder Aminsäuren, Amiden oder Imiden oder Mischungen davon umgesetzt wurden.

6. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurekomponente des Esters des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols von Essigsäure, Propionsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure oder Butantetracarbonsäure abgeleitet ist.

7. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zusätzlich enthaltend mindestens ein stickstoffhaltiges Additiv.

8. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, zusätzlich enthaltend geringe Mengen mindestens eines Polybutyl-oder Polyisobutylamins der allgemeinen Formel (III)



worin R die in Anspruch 1 angegebene Definition besitzt und R¹ und R², die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl-oder Heterocyclreste stehen, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

9. Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel III die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel (IV)



worin R³ für einen Alkylenrest steht und R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl oder Polybutyl oder Polyisobutyl stehen, einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel (V)



worin die Reste R³ jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R⁴ jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R³, R⁴ und R⁵ die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, oder einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel (VI)



5

worin die Reste R^3 jeweils gleich oder verschieden sein können und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt, bedeuten, oder worin R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylnrest, Pyridylnrest, Piperidylnrest, Pyrrolylnrest, Pyrimidinylnrest, Pyrrolinylnrest, Pyrrolidinylnrest, Pyrazinylnrest oder Pyridazinylnrest, darstellen.

10

10. Kraftstoff-oder Schmierstoffzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,005 bis 0,5 Gew.% der Verbindungen der Formel I.

11. Verwendung von Polybutyl-oder Polyisobutylalkoholen der allgemeinen Formel (I)

15



worin R einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.% n-Buten abgeleiteten Polybutyl-oder Polyisobutylrest darstellt, oder den entsprechenden (Poly)alkoxilaten oder Estern der Polybutyl-oder Polyisobutylalkohole in Kraft-oder Schmierstoffzusammensetzungen.

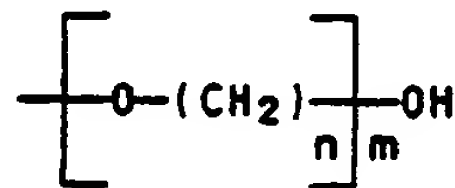
12. Ester und (Poly)alkoxilate des Polybutyl-oder Polyisobutylalkohols der allgemeinen Formel VII

20



worin R einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.% n-Buten abgeleiteten Polybutyl-oder Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht \bar{M}_N von 324 bis 3000 darstellt, R' für einen Acylrest von einer gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen, acyclischen oder cyclischen Mono-oder Polycarbonsäure, oder zusammen mit dem Sauerstoff für eine (Poly)alkoxylatgruppe der Formel

25



30

steht, worin n und m die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 9004

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-1 432 974 (ROHM & HAAS) * Insgesamt *	1,2,4, 10-12	C 10 L 1/18
Y	---	7	C 10 L 1/22
A	US-A-4 322 305 (LEWIS) * Insgesamt *	1-12	C 10 L 1/14
A	---		C 08 F 8/14
A	EP-A-0 005 873 (SHELL) * Insgesamt *	1,3,6	C 08 F 8/00
A	---		C 07 C 29/16
A	EP-A-0 061 895 (EXXON) * Ansprüche *	1-12	C 10 M 129/90
D,A	---		C 10 M 129/95
D,A	DE-C-2 702 604 (BASF) * Seite 3, Zeilen 30-34 *	1,8,11	C 10 M 133/52
Y	---		C 10 M 133/54
Y	FR-A-2 130 394 (NIPPON OIL CO.) * Insgesamt *	7,8	C 10 M 141/06 //
A	---		(C 10 M 133/52
A	---		C 10 M 133:54
Y	US-A-3 438 757 (HONNEN et al.) * Insgesamt *	7	C 10 M 133:56
A	---		C 10 M 133:58)
Y	---		(C 10 M 141/06
A	---		C 10 M 129:90
A	---	8,9	-/-
Y	US-A-3 438 757 (HONNEN et al.) * Insgesamt *	7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	---	8,9	
Y	FR-A-2 143 128 (TEXACO) * Insgesamt *	7	C 10 L
A	---		C 10 M
Y	---		C 08 F
A	---	8,9	C 07 C
Y	US-A-3 844 958 (ANDERSON et al.) * Insgesamt *	7	
A	---	8,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-04-1988	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP FORM 1503 01.82 (P.403)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	US-A-3 864 098 (HONNEN) * Insgesamt * ---	7	C 10 M 129:95 C 10 M 133:52 C 10 M 133:54 C 10 M 133:56 C 10 M 133:58) C 10 N 30:04
A	US-A-3 864 098 -----	8,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-04-1988	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
<div>KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE</div> <div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</div><div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			

EP FORM 1503 01.82 (1/0403)

